Lane Medical Library

Beitrag zur Kenntniss

des

Monophenylthioharnstoffs

und der

Imidocarbaminthiosäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde,

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

zugleich mit den Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 12. März 1890

von

A. Bertram

aus Danzig.

Opponenten:

Cand. phil. **Fromm,**
Cand. phil. **Heim,**
Cand. phil. **Holfert.**

Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

1890.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/beitragzurkenntn0000aber

Beitrag zur Kenntniss des Monophenylthioharnstoffs und der Imidocarbaminthiosäureester.

Einleitung.

Die Bildungsweisen der Harnstoffe und ihre Umsetzungen berechtigen uns, sie als Amide der Kohlensäure, bezüglich der Sulfokohlensäure aufzufassen; wir finden auch in ihnen die Eigenschaften des Ammoniaks und die der Kohlensäure theilweise noch wieder. In den Sauerstoffharnstoffen zwar, ist der saure Charakter der Kohlensäure erloschen, sie vermögen nicht, durch Austausch von Wasserstoffatomen gegen Metalle Salze zu bilden, wir finden ihn aber bei den Thioharnstoffen noch vor, insofern diese sich in Alkalien lösen. Die Eigenschaften des Ammoniaks sind, sowohl was seine Basicität, als was die Substituirbarkeit seiner Wasserstoffatome betrifft, in den meisten Harnstoffen noch erhalten: sie bilden mit einigen Säuren Salze und es sind Derivate bekannt, in welchen der Wasserstoff der Amidogruppen sowohl durch Alkoholradicale als durch Säureradicale ersetzt ist. Während man jedoch im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkyle (leicht) direct ersetzen kann, ist dies mit den Amidwasserstoffen der Harnstoffe bisher noch nicht gelungen. Weltzin[1]) z. B. versuchte vom Harnstoff mittelst der Halogenalkyle zu substituirten Harnstoffen zu gelangen, jedoch vergeblich.

Es lässt sich, was Zinin[2]) zuerst nachwies, aber ein Säureradical direct, vermittelst der Säurechloride, in das Harnstoffmolekül einführen, freilich nur ein einziges. Harnstoffe mit mehreren Säureradicalen sind ebenfalls bekannt; wie jedoch aus dem Ammoniak selbst, wurden auch aus den Harnstoffen auf diesem directen Wege Substitutionsproducte mit mehreren Säureradicalen nicht gewonnen.

Wie die Sauerstoffharnstoffe verhalten sich auch die Schwefelharnstoffe hinsichtlich ihrer Fähigkeit mit Säuren Salze zu bilden und durch Säureradicale in einfach substituirte Derivate überzugehen. Zu

alkylirten Thioharnstoffen gelangte man auch hier durch Einwirkung der Halogenalkyle nicht.

Indessen erhielt Claus[3]) aus Thioharnstoff und Jodäthyl ein Additionsproduct, welchem die Zusammensetzung eines Aethylthioharnstoffjodhydrates zukam, das sich jedoch durch seine Eigenschaften als wesentlich von einem Harnstoff verschieden erwies. Die Constitution des erhaltenen Körpers war $C_2H_5SC<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}HJ$.

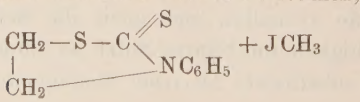
Es ist diese Claus'sche Reaction von andern Chemikern[4]), besonders an aromatischen Thioharnstoffen eingehend studirt worden und haben deren Untersuchungen zu Körpern geführt, die man (nach Bernthsens Nomenclatur[5]) als Ester der Imidocarbaminthiosäure bezeichnet. — Während den Harnstoffen nur die Eigenschaft einer schwachen Base zukommt, sind diese Ester starke Basen, welche auch mit schwachen organischen Säuren leicht Salze bilden. Eine wesentliche Verschiedenheit derselben von den Thioharnstoffen besteht ferner darin, dass die noch vorhandenen freien Wasserstoffatome wieder durch Alkyle direct ersetzbar wird.

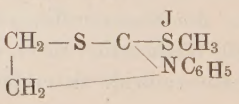
So erhielt Rathke[6]) aus dem Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylester: $C_2H_5C-S<\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$ [7]) durch Einwirkung von Jodäthyl und nachfolgendes Behandeln mit Natriumhydrat den Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiosäureäthylester $C_2H_5S-C<\begin{matrix}NC_6H_5\\NC_2H_5C_6H_5\end{matrix}$.

Weitere Versuche über das Verhalten solcher, noch Amid- oder Imidwasserstoff enthaltenden Ester gegen Halogenalkyle sind nicht bekannt; ebenso liegen fast nur Untersuchungen über die, zwischen Halogenalkylen und disubstituirten Thioharnstoffen stattfindende Reaction vor*). Die unten beschriebenen Versuche zeigen, dass Halogenalkyle auf mono- und trisubstituirte Thioharnstoffe in völlig gleicher Weise einwirken, wie auf die disubstituirten, und dass ferner die aus monoalkylirten entstehenden Imidocarbaminthiosäureester ihre beiden noch freien Wasserstoffatome direct gegen Alkyle auszutauschen vermögen. Der Nachweis, dass bei den trisubstituirten Thioharnstoffen die Reaction mit Halogenalkylen in gleichem Sinne verläuft, wie bei mono- und disubstituirten, sollte noch zu einem besonderen Zwecke dienen.

---

*) Versuche, wie der von W. Will, Ber. d. D. chem. G. XV, 346, beschriebene sind nicht hierher zu rechnen; er erhielt aus





Mit dem Namen Tetraäthylthioharnstoff wurde nämlich von Grodzki[8]) ein Körper bezeichnet, den er aus Triäthylthioharnstoff und Aethyljodid dargestellt hatte. Eine seiner Arbeit angefügte Notiz weist darauf hin, dass dieser Körper, seinen Eigenschaften nach, wahrscheinlich in die Reihe der Imidocarbaminthiosäureester gehöre. Nun findet sich in einigen unserer neuesten Lehr- und Handbücher die von Grodzki dargestellte Verbindung noch als Tetraäthylthioharnstoff aufgeführt, wahrscheinlich weil experimentelles Material nicht vorlag, um über die Constitution derselben entscheiden zu können. Es kann indessen der Nachweis leicht geführt werden, ob bei der Reaction zwischen trisubstituirten Thioharnstoffen und Jodalkylen tetrasubstituirte Thioharnstoffe entstehen, oder, dem völlig substituirten Ester Rathke's analoge Producte.

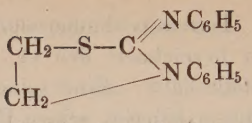
Da nämlich völlig alkylirte Harnstoffe eine symmetrische Constitution haben, wogegen in den Imidocarbaminthiosäureestern eine Amid- und eine Imidgruppe sich vorfinden, so kann durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur festgestellt werden, welcher der beiden Körper vorliegt, da nur die Imidgruppe durch ein Schwefelatom ersetzt wird unter Bildung von Rhodanwasserstoff oder eines Senföls als Nebenproduct. Der auf diesem Wege geführte Beweis, dass der aus Phenylmethylphenylthioharnstoff und Jodmethyl entstehende Körper nur Phenylimido-methylphenylcarbaminthiomethyl sein kann, dürfte auch für die Constitution der von Grodzki erhaltenen Verbindung beweisend sein, dass diese also als Aethylimido-diäthylcarbaminthioäthyl, $C_2H_5S-C\begin{matrix}NC_2H_5\\ NC_2H_5C_2H_5\end{matrix}$ aufzufassen ist und dass der Tetraäthylthioharnstoff bisher noch nicht erhalten wurde.

Ein völlig substituirter Thioharnstoff ist bereits dargestellt worden, und zwar der Tetraphenylthioharnstoff, jedoch auf einem, von dem obigen ganz verschiedenen Wege.

Bernthsen[9]) erhielt ihn aus Tetraphenylguanidin beim Zersetzen durch Schwefelkohlenstoff.

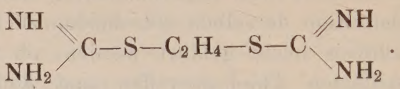
Auch die Einwirkung der Alkylenhaloïde auf Thioharnstoffe verläuft in gleicher Weise wie die der Alkylhaloïde, insofern unter Austritt von Amidwasserstoff aus den Thioharnstoffen, Auflösung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel und unter Anlagerung der eintretenden Gruppe an letzteren, Ester der Imidocarbaminthiosäure entstehen; doch wurden zwei wesentlich verschiedene Reactionen der Alkylenhaloïde beobachtet.

W. Will[10]) erhielt aus Sulfocarbanilid und Aethylenbromid einen Körper von der Constitution

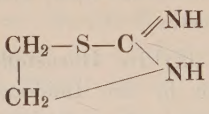


(Diphenylhydrosulfhydantoïn).

Andreasch[11]) beabsichtigte den entsprechend zusammengesetzten, nicht substituirten Körper, das Hydrosulfhydantoïn aus Thioharnstoff und Aethylenbromid darzustellen, erhielt jedoch

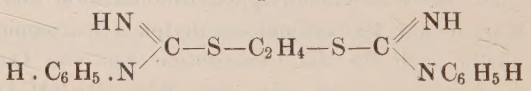


Die von Andreasch erwartete Verbindung:

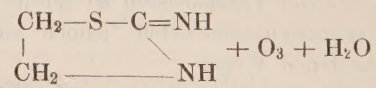


wurde von Gabriel[12]) aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium erhalten.

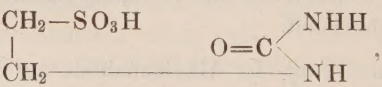
Aus Monophenylthioharnstoff (s. unten S. 50) erhält man durch Aethylenbromid eine Verbindung, welche der von Andreasch erhaltenen entsprechend zusammengesetzt ist nämlich



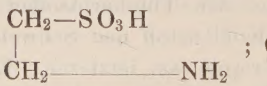
Die von Will und Gabiel erhaltenen Hydrosulfhydantoïne erregen, ausser durch ihre eigenartige Entstehungsweise unser Interesse noch dadurch, dass man von ihnen durch Verseifen der Oxydationsproducte zu Körpern gelangte, deren einfachster, das Taurin, im thierischen Organismus aufgefunden wurde. Aus



entsteht



welches durch Alkalien zerlegt wird in



Das Diphenylhydrosulfhydantoïn erleidet, vollkommen gleichartig, Spaltung in Phenyltaurin, Kohlensäure und Anilin.

Anknüpfend an diese, durch Chlor oder Brom zu erzielenden Oxydationserscheinungen, wollen wir auch den Einfluss von Oxydations-

mitteln auf die andern bisher genannten Körperklassen einer kurzen Betrachtung unterwerfen. Es sind über diesen Gegenstand nur vereinzelte Versuche bekannt geworden und unter diesen haben noch einige zu untereinander verschiedenen Resultaten geführt.

De Vry [13]) zerlegte den Harnstoff p. e. durch trocknen Chlorwasserstoff bei 145° und erhielt Cyanursäure und Salmiak.

Würtz [14]) leitete trocknes Chlorgas in geschmolzenen Harnstoff und beobachtete Spaltung in Cyanursäure, Salmiak, Chlorwasserstoff und Stickstoff. In beiden Fällen fand demnach, bei Ausschluss von Feuchtigkeit, Zerlegung in die Componenten statt.

In wässriger Lösung erfolgt durch Kaliumpermanganat, salpetrige Säure, Natriumhypochlorit u. a. völlige Spaltung des Harnstoffs in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser.

Franchimont [15]) untersuchte die Zersetzung der methylirten Harnstoffe durch concentrirte Salpetersäure; es fand Spaltung in Kohlensäure und Ammoniak, bezüglich Amine statt, und auf letztere wirkte die Salpetersäure weiter ein:

Die Gruppe $-NHH$ lieferte dabei NH_3
» » $-NHCH_3$ » » NH_2CH_3
» » $-NCH_3CH_3$ » » $NCH_3CH_3NO_2$.

Davon etwas abweichend gaben

$$CO\begin{matrix}NCH_3CH_3\\NHH\end{matrix} \quad \ldots\ldots CO_2 \text{ und } N(NO_2)CH_3H.$$

$$CO\begin{matrix}NCH_3CH_3\\NCH_3CH_3\end{matrix} \quad \ldots\ldots CO_2,\ NHCH_3CH_3, \text{ und } N(NO_2)(CH_3)_2.$$

Mannigfaltiger sind die durch Oxydationsmittel veranlassten Umsetzungen der Thioharnstoffe, weil bei ihnen Spaltung in die Componenten nicht so leicht erfolgt.

Claus [16]) untersuchte die Wirkung von Brom (und von Chlor) auf den Thioharnstoff in alkoholischer Lösung; er erhielt ein Additionsprodukt $(SCN_2H_4)_2Cl_2$, welches schon beim Erwärmen unter Abspaltung der Hälfte des Schwefels, Bildung von Cyanamid und theilweiser Rückbildung von Thioharnstoff, zerlegt wurde.

Otto [17]) liess Brom auf die alkoholische Lösung von Diphenylthioharnstoff einwirken und erhielt bei niedriger Temperatur

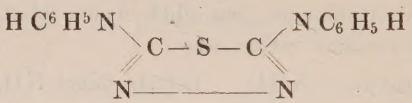
$$CO\begin{matrix}NHC_6H_4Br\\NHC_6H_4Br\end{matrix},$$

bei 100° aber $CO\begin{matrix}NHC_6H_3Br_2\\NHC_6H_3Br_2\end{matrix}$.

Bei der Oxydation des Diphenylthioharnstoffs durch Jod entsteht, wie Hofmann[18]) nachwies, hauptsächlich Phenylsenföl und Triphenylguanidin. Letzteres entsteht, unter Austritt von Schwefelwasserstoff, aus Anilin und Sulfocarbanilid.

Die Untersuchung der Einwirkung von Jod auf Diäthylthioharnstoff durch Rudnew[19]) ergab, dass auch hier Schwefelausscheidung erfolgte, dass aber Aethylsenföl sich nicht bildete. Es scheint, dass diese Untersuchung nicht beendigt wurde.

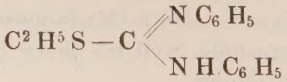
In neuester Zeit hat Hector[20]) das Studium eines Oxydationsproduktes begonnen, das er aus Monophenylthioharnstoff mittelst Jod, Eisenchlorid, salpetriger Säure, am besten mittelst Wasserstoffsuperoxyd erhielt. Er ist bisher zu einem Resultat gelangt, das in naher Beziehung zu dem von Claus und dem von Rudnew gewonnenen zu stehen scheint. Unter Ausscheidung der Hälfte des Schwefels erhielt er nämlich eine Base, der er die Constitution

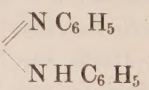


zuschreibt.

Eine Vereinigung eines Moleküls Phenylthioharnstoff mit einem Molekül Phenylcyanamid würde sich von dieser Verbindung nur durch ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Vielleicht bringt Hector's noch nicht abgeschlossene Untersuchung uns einige Aufklärung über die Verschiedenheit der aufgezählten Beobachtungen.

Die Imidocarbaminthiosäureester auf ihr Verhalten gegen Halogene zu prüfen, hat bis jetzt nur Rathke[21]) unternommen. Dieser fand, dass beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung der Salze von



die Mercaptangruppe abgespalten und zu Aethylsulfonsäure oxydirt wurde, während aus dem Rest ein Körper entstand, der nach der Zusammensetzung die Constitution  zu haben schien. Rathke fügt hinzu, dass die Einwirkung leicht weiter ginge.

Die Verschiedenheit dieser bisher gewonnenen Resultate lässt eine Gesetzmässigkeit in der Einwirkung der Oxydationsmittel noch kaum erkennen. Die Abspaltung von Schwefel, welche (mit Ausnahme bei den Hydrosulfhydantoïnen) überall beobachtet wurde, ist durch Jod und Wasserstoffsuperoxyd nur eine partielle; aus je zwei Molekülen der Thioharnstoffe wird ein Schwefelatom abgespalten. Chlor und Brom wirken kräftiger ein, verwandeln Diphenylthioharn-

stoff völlig in Diphenylharnstoff, und wirken, wie sonst auf aromatische Gruppen, zugleich substituirend: Der Diphenylharnstoff wird daher sofort zu einem Dibrom- oder Tetrabromdiphenylharnstoff. Auffallend ist, dass bei der Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoïns durch Chlor eine Substitution nicht stattfindet, während bei dem verwandten Phenylimidophenylcarbaminthioäthyl zugleich Substitution von Wasserstoff der Phenylgruppen einzutreten scheint.

Im Folgenden ist das Verhalten eines zweiten Imidocarbaminthiosäureesters gegen Brom beschrieben und möge damit auch hier zur Verminderung der noch zahlreichen Lücken ein Beitrag geliefert sein.

Experimenteller Theil.

Das Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen war der Monophenylthioharnstoff. Seine Darstellung erfolgte nach der von Clermont[22]) angegebenen Methode, die ich kurz anführe:

Molekulare Mengen käuflichen Anilinchlorhydrates und Rhodanammoniums werden in Wasser gelöst, die Mischung beider Lösungen auf 100° erhitzt, dann zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser der entstandene Salmiak ausgezogen; man wäscht so lange aus, bis Eisenchlorid die Anwesenheit von Rhodanammonium nicht mehr anzeigt. — Das Umkrystallisiren des Phenylthioharnstoffs geschieht zweckmässig aus heissem Wasser, da dieses vorhandenen Diphenylthioharnstoff kaum löst. Die Bildung von Diphenylthioharnstoff fand nach Clermont's Methode nur in geringem Maasse statt; dagegen entstand eine grössere Menge davon (15 bis 20 pCt.), wenn sehr concentrirte Lösungen des Anilinsalzes und Rhodansalzes angewendet wurden und durch die Reactionswärme die Temperatur der Mischung bedeutend über 100° stieg. — Das Trocknen des Phenylthioharnstoffs lässt man am besten an der Luft oder über Schwefelsäure geschehen; bei 100° bemerkt man bald Phenylsenfölgeruch und Gelbfärbung der sonst rein weissen Krystalle. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte der Harnstoff bereits den richtigen Schmelzpunkt, 154°. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

I. 0.3358 g Substanz gaben 0.1700 H_2O und 0.6804 CO_2.
II. 0.3949 g Substanz gaben 0.6080 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.27 pCt.
H	5.26	5.63 »
S	21.05	21.17 »
N	18.42	— »

Einwirkung von Jodmethyl auf Monophenylthioharnstoff.

Feingepulverter trockner Monophenylthioharnstoff und Jodmethyl werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, je ein

Molekül beider, gemischt. Unter freiwilliger bedeutender Temperaturerhöhung erstarrt das Gemenge, ohne vorher flüssig zu werden, nach wenigen Minuten zu einem festen Krystallkuchen. Es ist nicht nöthig, danach zur etwaigen Beendigung der Reaction noch längere Zeit, oder gar bis zu dem, bei etwa 130° eintretenden Schmelzen der Masse, zu erwärmen; die dann eintretende Braunfärbung erschwert die weitere Verarbeitung. Das Reactionsproduct ist schon in kaltem Wasser, meist bis auf einen geringen Rest unveränderten Phenylthioharnstoffs, ziemlich leicht löslich. (Vorhandenes bräunliches, theilweise verharztes Product erschwert die Lösung; die dadurch verursachte Gelbfärbung und Trübung kann nach genügendem Verdünnen mit Wasser durch eintägiges Stehenlassen beseitigt werden.) Noch besser und ganz quantitativ verläuft die Reaction, wenn man dem erwähnten Gemisch eine geringe Menge Alkohol hinzufügt, die zum Auflösen des Phenylsulfharnstoffs in der Wärme noch nicht ausreicht. Man erhitzt dann ein wenig auf dem Wasserbade. Nun löst sich der Harnstoff leicht und bald scheiden sich aus der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit farblose Krystalle aus. Nach dem Erkalten kann durch Zusatz von Aether der grösste Theil des entstandenen Salzes ausgefällt werden. Durch nochmaliges Auflösen in starkem Alkohol (96 pCt.) und Ausfällen mit Aether wird es in guter Reinheit erhalten, und zeigt dann den Schmelzpunkt 147°.

Analyse:
0.2814 g gaben 0.2276 AgJ.

	Ber. für $C_8H_{11}JN_2S$	Gefunden
J	43.20	43.60 pCt.

Hiernach hat Jodmethyl sich glatt zum Monophenylthioharnstoff addirt:

$$C_7H_8N_2S + CH_3 = C_8H_{11}JN_2S,$$

und zwar ist das jodwasserstoffsaure Salz einer als

Imido-phenylcarbaminthiosäuremethylester

zu bezeichnenden Base entstanden, in analoger Weise, wie aus dem Diphenylthioharnstoff ein Phenylimidophenylcarbaminthiomethyl entsteht. Zur Darstellung der Base aus dem Jodhydrat darf man kaustische Alkalien nicht verwenden, da sie darin nicht nur bedeutend löslich ist, sondern auch dadurch starke Zersetzung erleidet. Man erhält die freie Base am besten, indem man die Lösung des Salzes durch Natriumcarbonatlösung zersetzt und die Base sofort durch Ausschütteln mit Aether von der Lösung trennt. Zur Entfernung noch vorhandenen Carbonates muss die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen werden, da Gegenwart von Alkali und auch von Carbonaten der Alkalien baldige Zersetzung der Base herbeiführt.

Eine geringe Zersetzung der Base macht sich schon beim Ausfällen, auch bei Anwendung von Natriumcarbonat, durch Auftreten von Mercaptangeruch bemerklich. Bei raschem Verdunsten des Aethers erhält man die Base als weisses Krystallpulver, bei langsamem Verdunsten, am besten unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol, in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen des rhombischen Systems. Ihr Schmelzpunkt ist 71°.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0.2398 g Substanz gaben 0.1343 g Wasserstoff und 0.5088 g Kohlensäure.
II. 0.3049 g Substanz lieferten 46.5 ccm Stickstoff bei 24° C. und 759 mm B.

Ber. für $C_8H_{10}N_2S$		Gefunden
C	57.83	57.88 pCt.
H	6.03	6.21 »
N	16.87	17.08 »
S	19.27	— »

Die Base ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol; wenig in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser und in Ligroïn. In reinem Zustande ist sie völlig geruchlos und hält sich trocken, besonders bei Luft- und Lichtabschluss lange unverändert; andernfalls, besonders bei Anwesenheit von Alkali erleidet sie bald Zersetzung, färbt sich röthlich, dann braun und spaltet Mercaptan ab. Aus theilweise zersetztem Material kann man durch Auflösen in Aether und Ausfällen mit Ligroïn, besser durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Filtriren und erneutes Ausfällen mittels Natriumcarbonat einen Theil brauchbar wiedergewinnen.

Ich habe die Darstellung des Jodhydrates und die der Base, sowie deren Eigenschaften ziemlich ausführlich beschrieben, weil die übrigen unten beschriebenen Basen und Salze das gleiche Verhalten zeigen und ich später nur, Wiederholungen zu ersparen, hierauf verweisen will. Dasselbe gilt von der Beschreibung einiger der folgenden

Salze der Base $C_8H_{10}N_2S$.

Das Jodhydrat, schon erwähnt, schmilzt bei 147°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und kann daraus in schönen, farblosen Nadeln oder Prismen erhalten werden.

In Wasser ist es schwerer löslich als das Bromhydrat, das Chlorhydrat ist das leichtest lösliche dieser drei Salze. Diese Abstufung in der Löslichkeit, welche sich auch bei den Jod-, Brom- und Chlorhydraten der übrigen unten beschriebenen Basen zeigt, ist dieselbe wie sie z. B. von W. Will[23]) am Phenylimidophenylthiocarbaminäthylen beobachtet wurde. Mit Schwefelsalz wurden zwei sich schon durch ihr äusseres Ansehen unterscheidende Sulfate erhalten. Durch Auflösen der Base in wenig verdünnter Schwefelsäure, Mischen der

Lösung mit Alkohol und Zusatz von Aether erhält man das Sulfat $C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4$ als pulverige Fällung. Nach Wiederholung des Auflösens in Alkohol und Ausfällens durch Aether zeigte es noch stark saure Reaction. Schmelzpunkt 171° unter Bräunung beim Schmelzen.

Analyse:

0.2043 g Substanz gaben 0.1830 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	37.12	37.67 pCt.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung dieses Salzes mit noch etwas freier Base, so dass die Mischung alkalische Reaction zeigte, wurde beim Ausfällen durch Aether ein Sulfat von neutraler Reaction erhalten, welches in dünnen glänzenden Blättchen krystallisirte und ebenfalls bei 171°, jedoch zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmolz.

Dieses Salz hatte, wie die Analyse erwies, die Zusammensetzung $2(C_8H_{10}N_2S) + H_2SO_4$.

0.1365 g Substanz lieferten 0.0761 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	23.33	23.45 pCt.

Gleichfalls durch Auflösen der Base in Alkohol, Zusatz concentrirter Säure und Ausfällen des Salzes mittelst Aether wurden erhalten das

Nitrat, $C_8H_{10}N_2SHNO_3$, mit dem Schmelzpunkt 113° und

das Acetat, $C_8H_{10}N_2SCH_3COOH$, bei 115° schmelzend, beide weisse, krystallinische Fällungen. Das in schönen, rechteckigen Blättchen krystallisirende

Pikrat von tiefgelber Farbe und vom Schmelzpunkt 175° wurde erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter, wässriger Pikrinsäurelösung.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$, fällt als krystallinischer, orangefarbiger Niederschlag aus, wenn die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Base mit Platinchloridlösung gemischt wird.

Analyse:

0.2531 g Substanz enthielten 0.0666 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.28	26.31 pCt.

Es schmilzt bei 184° unter Zersetzung.

Constitution der Base $C_8H_{10}N_2S$.

Die bisher angegebenen Eigenschaften der neuen Verbindung weisen schon darauf hin, dass die Reaction zwischen Jodmethyl und

Monophenylthioharnstoff in gleichem Sinne verlief, wie die zwischen Jodalkylen und Diphenylthioharnstoff, dass also ein Ester der Imidocarbaminthiosäure entstanden war und nicht ein Methylphenylthioharnstoff. Zum Nachweis der Stellung der eingetretenen Methylgruppe wurde zunächst die Base der

trockenen Destillation

unterworfen. Beim Erhitzen der Base, auf dem Wasserbade schon, färbt sie sich bald braun und zersetzt sich unter Gasentwickelung. Zur Absorption dieses Gases wurde Alkohol angewendet, in welchem frisch gefälltes Quecksilberoxyd suspendirt war. Als die Gasentwickelung nachgelassen hatte, wurde der Inhalt des Kölbchens über freier Flamme höherer Temperatur ausgesetzt. Bis 165° destillirten nur geringe Mengen eines gelblich gefärbten Oeles, reichliche Mengen gingen zwischen 170—190° über.

Bei weiterem Erhitzen bis 300° und darüber gaben sich nur noch einige Zersetzungsproducte zu erkennen, Ammoniak und Cyanwasserstoff durch den Geruch. Schliesslich blieb eine kohlige Masse zurück, aus der nur geringe Mengen harziger, nicht krystallisirender Substanz erhalten wurden. Der zwischen 170 und 190° übergegangene Theil wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging nun zwischen 178 und 182° über und wurde durch Reactionen sowohl, als durch Analyse als Anilin erkannt.

0.2658 g gaben 35 ccm Stickstoff bei 20° C. und 762 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	15.05	15.11 pCt.

Aus dem bereits unterhalb 170° übergegangenen Theil konnte ein einheitlicher Körper nicht gewonnen werden. Versuche, darin Rhodanmethyl oder Methylsenföl nachzuweisen, hatten keinen Erfolg.

Der Inhalt der Vorlage, der aus Alkohol, unverändertem Quecksilberoxyd und vermuthlich entstandenem Quecksilbermethylmercaptid bestand, wurde zum Sieden erhitzt, um letzteres, durch Filtration der Lösung, von dem Oxyde zu trennen. Aus dem Alkohol schied sich indessen beim Erkalten nur eine ganz geringe Menge von Krystallblättchen ab; Verdampfen des Alkohols lieferte dazu nur noch Spuren des Mercaptides. Die Schwerlöslichkeit des Quecksilbermethylmercaptides in Alkohol und anderen Lösungsmitteln wird von Obermeyer[24]), der diesen Körper zuerst genauer studirte, bereits hervorgehoben. Aus der auf dem Filter gebliebenen Mischung*) konnte durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure Mercaptan wieder frei

*) Einen zum Nachweis von Quecksilbermethylmercaptid, im Gemisch desselben mit Quecksilberoxyd, angestellten Versuch beschreibe ich am Ende dieser Abhandlung.

gemacht werden; es musste also darin Mercaptid enthalten sein. Zum sicherern Nachweis des Mercaptans wurde bei Wiederholung des Versuches zum Auffangen des Mercaptans Bleiacetatlösung verwendet und dann gelbes Bleimethylmercaptid in reichlicher Menge erhalten.

Als Spaltungsproducte der Base $C_8H_{10}N_2S$ wurden also Mercaptan und Anilin nachgewiesen.

Nach Analogie der von W. Will[4]) zuerst festgestellten Spaltung des Phenylimidophenylcarbaminthiomethyls in Methylmercaptan und Carbodiphenylimid waren als Spaltungsproducte des Imidophenylcarbaminthiomethyls Mercaptan und Phenylcyanamid zu erwarten. Es wäre vielleicht noch die Spaltung des

$$CH_3SC\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NHC_6H_5\end{matrix}$$

in $CH_3SCN + NH_2C_6H_5$ möglich gewesen, es konnte aber, wie schon gesagt, Rhodanmethyl oder Methylsenföl (welches aus Rhodanmethyl bei hoher Temperatur durch Umlagerung entsteht) nicht nachgewiesen werden. Da aber die Entstehung entsprechender Mengen Mercaptan nachgewiesen wurde, so darf das erhaltene Anilin als Zersetzungsproduct des Phenylcyanamids angesehen werden, und ist letzteres neben Methylmercaptan als eigentliches Spaltungsproduct der Base $C_8H_{10}N_2S$ zu betrachten. Die Abspaltung von Mercaptan bewies nun, dass die in den Monophenylthioharnstoff eingetretene Methylgruppe sich dem Schwefelatom angelagert hatte, was nur unter Auflösung der doppelten Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff und Austritt eines Amidwasserstoffs geschehen konnte. Welcher der beiden Amidwasserstoffe ausgetreten war, ob der der Gruppe $-NH_2$ oder der der Gruppe $-NHC_6H_5$, mit anderen Worten, welcher der beiden möglichen, isomeren Körper

$$CH_3SC\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NHC_6H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad CH_3SC\begin{matrix}\diagup NHH\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$$

entstanden war, sollte durch das

Verhalten der Base gegen Schwefelkohlenstoff

ermittelt werden.

Sechs Gramm der Base wurden mit drei Gramm Schwefelkohlenstoff drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich starker Mercaptangeruch. Der dunkelbraune, dünnflüssige Inhalt wurde zur Entfernung unveränderter Base mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. In der erhaltenen Lösung konnten reichlich Anilin und Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde, da er Senfölgeruch zeigte, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen; es war in dem Destillat Phenylsenföl enthalten. Aus dem braunen, noch schmierigen Rückstand im Kölbchen

konnte ein fester Körper nicht gewonnen werden. Diese Zersetzungsproducte lassen einen Schluss auf die Constitution der Base nicht zu. Wenn $CH_3S.C(=NH)(NHC_6H_5)$ constituirt, hätte die Base bei der Zersetzung durch Schwefelkohlenstoff neben CSNH: $CH_3S.C(=S)(NHC_6H_5)$ geben müssen, den von Will[23]) beschriebenen Phenyldithiocarbaminsäuremethylester. Dieser spaltet sich in Mercaptan und Phenylsenföl. Hätte die Base aber die Constitution $CH_3S.C(=NH)(NC_6H_5)$, so müsste sie durch Schwefelkohlenstoff in Phenylsenföl und Dithiocarbaminsäuremethylester $CH_3S.C(=S)(NH_2)$ zerlegt werden, welcher, noch unbeständiger als der phenylirte Ester, in Mercaptan und Rhodanwasserstoff zerfällt. Die Summe der Zersetzungsproducte ist also in beiden Fällen dieselbe und gaben die Zersetzungsproducte der Base keinen Aufschluss über ihre Constitution.

Ein besseres Resultat ergab das

Verhalten der Base gegen verdünnte Schwefelsäure

bei hoher Temperatur. — Nach vierstündigem Erhitzen der Lösung der Base in der fünffachen Menge 20procentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160° hatte sich ein schwach gelbliches Oel gebildet, das sich leicht in Alkohol löste und durch Wasser als dünne farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 84—85° ausgefällt werden konnte. Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche auf die Formel C_8H_9NOS stimmen.

I. 0.1726 g gaben 0.0806 g Wasser und 0.3646 g Kohlensäure.
II. 0.2311 g gaben 18 ccm N be 24°. C. Barometerstand = 758 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	57.49	57.61 pCt.
H	5.39	5.19 »
N	8.38	8.71 »
O	9.58	— »
S	19.16	— »

Es war demnach, obwohl wegen der leichten Zersetzlichkeit kaum erwartet, ein Körper entstanden von der Constitution

$$CH_3SC(=O)(NHC_6H_5),$$

Phenylcarbaminthiosäuremethylester,

dessen Entstehung den Beweis liefert, dass die Base $C_8H_{10}N_2S$ die Constitution $CH_3SC(=NH)NHC_6H_5$ besitzt und, wie schon oben erwähnt, als Imidophenylcarbaminthio[säure]methyl[ester] zu bezeichnen ist.

Der Phenylcarbaminthiosäuremethylester wurde bereits von Will[4]) aus $CH_3SC(=NC_6H_5)NHC_6H_5$ erhalten; es wird daher auf Will's Angaben über Eigenschaften desselben und Zersetzung verwiesen.

Rathke[6]) zeigte, dass $C_2H_5S.C(NC_6H_5)NHC_6H_5$ sich durch Jodäthyl direct in $C_2H_5S.C(=NC_6H_5)NC_2H_5C_6H_5$ überführen liess.

Die beiden folgenden Versuche sollten feststellen, wie die beiden im Imidophenylcarbaminthiomethyl $CH_3S.C(=NH)NHC_6H_5$ noch vorhandenen freien Wasserstoffatome sich unter gleicher Bedingung verhalten würden.

Einwirkung von Jodmethyl auf Imidophenylcarbaminthiomethyl.

Moleculare Mengen der soeben beschriebenen Base und Jodmethyl wurden am Rückflusskühler mässig erwärmt. Die Base löste sich und bald trat eine deutliche Reaction ein, bei der das Jodmethyl zu lebhaftem Sieden kam; die Anfangs dünnflüssige Mischung verdickte sich und wurde schliesslich fest.

Man darf auch hier eine kleine Menge Alkohol dem Gemisch zusetzen. Zur Gewinnung des Reactionsproductes in reinem Zustande löst man es zweckmässig in Alkohol und fällt es durch Zusatz von Aether wieder aus. Durch die Analyse erwies es sich als ein Additionsproduct der angewendeten Base und des Jodmethyls, welche Addition nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_2S + CH_3J = C_9H_{12}N_2SHJ$$

verlaufen war.

I. 0.3133 g lieferten 0.1322 g Wasser und 0.4077 g Kohlensäure.

II. 0.3022 g gaben 24.5 ccm Stickstoff bei 21° C. Barometerstand = 758.5 mm.

III. 0.2157 g gaben 0.1634 g Jodsilber.

Es wurde das Jod auch auf titrimetrischem Wege bestimmt. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wurde mit einer abgemessenen überschüssigen Menge Silbernitrat versetzt und dann unter Anwendung von Eisenoxydsulfatlösung als Indicator mit Rhodanammonium zurücktitrirt: IV. 1.1479 g hatten zur Fällung 37.14 ccm Zehntelnormalsilberlösung verbraucht. Dies entspricht einer Jodmenge von 41.04 pCt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	35.07	35.49	—	—	—	pCt.
H	4.22	4.69	—	—	—	»
N	9.09	—	9.12	—	—	»
J	41.23	—	—	40.93	41.04	»
S	10.39	—	—	—	—	»

Es hatte danach also glatt eine Vereinigung von 1 Molekül der verwendeten Base mit 1 Molekül Jodmethyl stattgefunden. Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodmethyl, Erhitzen des fertig gebildeten Salzes mit einem weiteren Molekül Jodmethyl, Vornahme der Reaction unter Zugabe von Alkohol ergaben nur dasselbe Resultat: Von den beiden, im Imidophenylcarbaminthiomethyl noch vorhandenen freien Wasserstoffatomen wurde direct nur eins durch die Methylgruppe ersetzt. Die Eigenschaften des auf diese Weise entstandenen Salzes sind denen des Jodhydrates der Base $C_8H_{10}N_2S$ vollkommen entsprechend, daher geschieht auch die Darstellung der daraus zu gewinnenden Base in gleicher Weise durch Ausfällen mit Natriumhydrat und Ausschütteln mittelst Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt die Base als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das auch bei 0° noch nicht erstarrt.

Analyse:

I. 0.2793 g gaben 0.1680 H_2O und 0.6108 CO_2.

II. 0.2146 g gaben 30.0 ccm N bei 20° C: Barometerstand 765 mm.

III. 0.2226 g gaben 30.25 ccm N bei 16° C; Bar. 762 mm.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	60.00	59.61	—	—	pCt.
H	6.67	6.68	—	—	»
N	15.55	—	15.88	15.88	»
S	17.78	—	—	—	»

Die Base hat demnach die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2S$. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die der vorigen Base; ebenso die Eigenschaften. Auch sie zeigt, vollkommen rein, keinen Mercaptangeruch, ist dann farblos und hält sich lange Zeit unverändert.

Salze der Base $C_9H_{12}N_2S$.

Von den Salzen ist das Jodid bereits erwähnt. Es schmilzt bei 184°

Das Pikrat bildet kleine Prismen; es zeigt eine etwas hellere Farbe als das vorige. Schmelzpunkt 139°.

Das Platindoppelsalz zeigt ebenfalls hellere Farbe als das erste. Sein Schmelzpunkt liegt bei 173°, bei welcher Temperatur es sich gleichzeitig unter Aufschäumen zersetzt. Unter heissem Wasser schmilzt es, sich langsam darin lösend.

Analyse:

0.1776 g gaben 0.0453 Platin.

Ber. für $(C_9H_{12}N_2S)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Platin 25.32	25.51 pCt.

Sulfate und Acetat konnten nicht krystallisirt erhalten werden; die zum dicken Syrup eingeengten Lösungen waren in mehreren Wochen noch nicht fest geworden.

Constitution der Base $C_9H_{12}N_2S$.

Entstanden aus $CH_3.SC\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NHC_6H_5\end{matrix}$ konnte dieser Base entweder die Formel $CH_3.SC\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NCH_3C_6H_5\end{matrix}$ oder die Formel $CH_3S.C\begin{matrix}NCH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ NHC_6H_5\end{matrix}$ zukommen.

Das

Verhalten der Base gegen Schwefelkohlenstoff

bei hoher Temperatur ergab auch bei dieser Base kein befriedigendes Resultat. Neben Rhodanwasserstoff, Mercaptan und Phenylsenföl wurde aus dem harzigen Reactionsproduct nur eine ganz geringe Menge eines bei 84° schmelzenden Körpers erhalten; zur Analyse reichte sie nicht aus.

Aufschluss über die Constitution dieser Base gab ebenfalls das

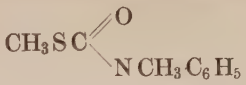
Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure

bei höherer Temperatur. Die Base wurde mit der fünffachen Menge zwanzigprocentiger Schwefelsäure drei Stunden auf 160—170° erhitzt. Aus der Lösung hatte sich ein gelblich gefärbtes Oel abgeschieden, das beim Abkühlen erstarrte; es löste sich leicht in Alkohol und wurde durch Wasser als farblose Blättchen ausgefällt. Der Schmelzpunkt war 54°. Eine Analyse aus

0.1500 g gab 0.0845 Wasser und 0.3262 Kohlensäure.

	Gefunden
C	59.31 pCt.
H	6.24 »

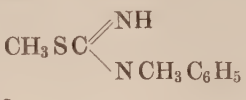
Diese Zahlen entsprechen nur einer Verbindung, welcher die Formel



zukommt. Diese enthält

59.67 pCt. Kohlenstoff und 6.08 pCt. Wasserstoff.

Die angewendete Base musste also die Constitution

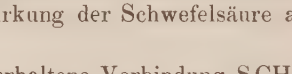


gehabt haben und ist als

Imidomethylphenylcarbaminthiosäuremethylester

zu bezeichnen.

Jodmethyl hatte demnach in der Weise auf den Imidophenylcarbaminthiosäureester eingewirkt, dass das in der Amidgruppe noch befindliche Wasserstoffatom durch den Alkoholrest substituirt wurde. —

Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Imidomethylphenylcarbaminthiomethyl erhaltene Verbindung  ,

Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester

ist dem oben erwähnten (S. 28) von Will dargestellten Phenylcarbaminthiomethyl homolog. Seine Umsetzungen müssen denen jenes völlig entsprechen. So findet durch Kalilauge Spaltung des neuen Esters in Methylmercaptan, Kohlensäure und Methylanilin statt.

In gleicher Weise, wie bisher, sollte nun versucht werden, ob auch das letzte freie Wasserstoffatom in dem Imidomethylphenylcarbaminthiomethyl durch Alkyle ersetzbar sein würde. Rathke hatte die Substituirung eines solchen Wasserstoffatoms [freilich eines, das sich in einer Imidgruppe befand] durch mehrstündiges Erwärmen der Base mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung erreicht. Es wurde daher die

Einwirkung von Jodmethyl auf Imidomethylphenylcarbaminthiomethyl

zunächst vorgenommen, indem wiederum gleiche Moleküle Base und Jodmethyl unter Zugabe von etwas Alkohol am Rückflusskühler einige Stunden zum mässigen Sieden erhitzt wurden. Nach dem Erkalten mit Aether versetzt, schied sich aus dem Reactionsproduct nur eine verhältnissmässig kleine Menge von Krystallen ab. Der gelöst gebliebene Theil wurde durch Abdampfen von Alkohol und Aether befreit; er löste sich danach fast vollständig in kaltem Wasser.

Das ausgeschiedene Salz enthielt nach einer durch Titration vorgenommenen Bestimmung 41.22 pCt. Jod. 1.1724 g Substanz hatten 38.10 ccm Zehntelnormalsilberlösung verbraucht.

Gewichtsanalytisch lieferten:

0.3316 g Substanz 0.2512 Silberjodid. Gefunden: 40.92 pCt. Jod.

Bei erneuter Darstellung wurde aus dem durch Aether nicht fällbaren Theil die Base, und aus dieser das Platindoppelsalz hergestellt.

Davon gaben: I. 0.1604 g 0.0402 Platin; II. 0.0840 g 0.0210 Platin. Gefunden: I. Platin = 25.06 pCt.: II. Platin = 25.00 pCt.

Vergleicht man mit diesen Werthen die Zahlen für das der Base $C_9H_{11}N_2S$ zugehörige Jodhydrat und Platindoppelsalz

Berechnet für $C_9H_{11}N_2SHJ$		Gefunden I.	II.
J	41.23	41.08	40.92 pCt.

Berechnet für $2(C_9H_{11}N_2S)H_2PtCl_6$		Gefunden I.	II.
Pt	25.32	25.06	25.00 pCt.

so ersieht man, dass in diesen Fällen das gewünschte Salz nicht entstanden war, sondern dass das Jodmethyl sich mit dem Wasser des Alkohols umgesetzt haben musste und sich nun fast nur das Jodhydrat der angewendeten Base gebildet hatte.

Das gewünschte Salz $C_{10}H_{14}N_2SHJ$ wurde aber erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die sorgfältig getrocknete Base $C_9H_{12}N_2S$.

Die Reaction verlief wie bei der vorher beschriebenen Base. Gewinnung reinen Salzes und Darstellung der freien Base erfolgt wie oben beschrieben.

Analyse des Jodhydrates:

0.3622 g lieferten 0.2645 Silberjodid.

	Berechnet	Gefunden
J	39.44	39.45 pCt.

Auch diese Base, $C_{10}H_{14}N_2S$, ist flüssig und erstarrt bei 0° nicht.

Analyse:

I. 0.2945 g Substanz gaben 0.1924 Wasser und 0.6594 Kohlensäure.
II. 0.2544 g Substanz gaben 0.1648 Wasser und 0.5703 Kohlensäure.
III. 0.3126 g Substanz gaben 0.2070 Wasser und 0.7030 Kohlensäure.
IV. 0.2276 g Substanz lieferten 29.5 ccm Stickstoff bei 20° C., Barometerstand 762 mm.
V. 0.3372 g Substanz gaben 0.4142 Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	61.86	61.07	61.14	61.33	—	—	pCt.
H	7.22	7.27	7.19	7.36	—	—	»
N	14.43	—	—	—	14.78	—	»
S	16.49 *)	—	—	—	—	16.88	»

Während die vorher beschriebenen Basen schon bei der Darstellung mehr oder minder Mercaptangeruch verbreiten und sich auch freiwillig zersetzen, ist dies bei dieser Base nicht der Fall. Der Geruch derselben ist nur ein sog. basischer und verändert sich auch bei langem Aufbewahren der Base nicht. Die Base ist sogar so beständig, dass sie sich bei 265° C. (Bar. = 758 mm) destilliren lässt, wobei nur ein kleiner Theil Zersetzung erleidet. Sie reagirt stark alkalisch. Ihre Löslichkeit ist dieselbe wie die der vorher beschriebenen Basen.

Salze der Base $C_{10}H_{14}N_2S$.

Das Jodhydrat schmilzt bei ca. 184°. Es ist viel leichter in Wasser löslich als die Jodhydrate der vorigen Basen. Die Löslichkeit derselben scheint auch hier mit den eintretenden Methylgruppen zuzunehmen.

Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2SC_6H_2OH(NO_2)_3$, von citronengelber Farbe schmilzt bei 126°.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei ca. 174° unter Zersetzung.

Constitution der Base, $C_{10}H_{14}N_2S$.

Aus $CH_3SC\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NCH_3C_6H_5\end{matrix}$ entstanden, konnte die Base nur die Zusammensetzung

$$CH_3SC\begin{matrix}NCH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ NCH_3C_6H_5\end{matrix}$$

haben.

Es war auch das letzte freie Wasserstoffatom und zwar zuletzt der Imidwasserstoff in den Imidocarbaminthiosäureestern durch Alkyle ersetzt worden. Es führt diese Base daher den Namen Methylimido-methylphenylcarbaminthio[säure]methyl[ester].

*) Da durch Oxydation von Mercaptanen entstehende Sulfonsäuren durch Salpetersäure nicht völlig zu Schwefelsäure oxydirt werden, mussten diese und die folgenden Schwefelbestimmungen so ausgeführt werden, dass die Substanz mit abgerauchter Salpetersäure auf etwa 150° erhitzt wurde, worauf der Röhreninhalt neutralisirt, zur Trockne eingedampft und dann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter weiter oxydirt wurde.

Bestätigt wurde die Constitution dieser Base durch folgende Versuche:

Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff

bei hoher Temperatur. Wird diese Base mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelkohlenstoff einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen des Rohres nur geringer Druck und schwacher Mercaptangeruch. Der Inhalt der Röhre ist flüssig, und dunkelbraun gefärbt. Zur Entfernung von unzersetzter Base wird das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Danach wird mittelst Wasserdampf das Senföl entfernt. Der Rückstand erstarrt dann beim Erkalten zu einer festen braunen Masse. Durch mehrfache Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurden daraus fast farblose Blättchen erhalten, die bei 88° schmelzen. Aus Aether krystallisirte dieser Körper in Nadeln.

Analyse:

I. 0.2322 g Substanz gaben 0.1196 g Wasser und 0.4582 g Kohlensäure.
II. 0.2422 g Substanz lieferten 15.75 ccm Stickstoff bei 20° C. und 756 mm Bar.
III. 0.2422 g gaben 0.5670 Baryumsulfat.

	Ber. für $C_9H_{11}NS_2$	Gefunden
C	54.82	53.82 pCt.
H	5.58	5.73 »
N	7.11	7.40 »
S	32.49	32.16 »

Dieser Körper, Methylphenyldithiocarbaminsäuremethylester ist das nächst höhere Homologe des von Will[23]) dargestellten Methyläthers der Phenyldithiocarbaminsäure, welchem er sich in seinen Reactionen ähnlich verhält. Aus $CH_3SC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NCH_3\\ \diagdown NCH_3C_6H_5\end{matrix}$ ist er durch CS_2 unter Bildung von $CSNCH_3$ entstanden und hat die Constitution

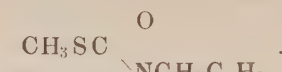
$$CH_3SC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup S\\ \diagdown NCH_3C_6H_5\end{matrix}.$$

Der Schmelzpunkt 88° liegt dem nahe, welchen das aus der vorigen Base durch gleiche Reaction erhaltene Product zeigte (84°). Nach der durch die übrigen Versuche festgestellten Constitution jener Base mussten beide Producte identisch sein. Sowohl aus $CH_3SC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown NCH_3C_6H_5\end{matrix}$ als aus $CH_3SC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NCH_3\\ \diagdown NCH_3C_6H_5\end{matrix}$ muss sich durch $CS_2 : CH_3SC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup S\\ \diagdown NCH_3C_6H_5\end{matrix}$ ergeben.

Zu demselben Ergebniss bezüglich der aus diesen Basen entstehenden Derivate führte das

Verhalten des Methylimidomethylphenylcarbaminthiomethyls gegen verdünnte Schwefelsäure

bei 180°. In gleicher Weise wie die beiden bisher beschriebenen Basen, liefert diese ebenfalls einen Ester und zwar, wie die vorige, den Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester



Es hatte sich nach dreistündigem Erhitzen ein Oel ausgeschieden, welches beim Auflösen in Alkohol und Ausfällen durch Wasser Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 54° lieferte. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, da nur derselbe Ester wie aus der vorigen Base entstanden sein konnte.

Verhalten trisubstituirter Thioharnstoffe gegen Jodalkyle.

In der Einleitung erwähnte ich schon der von Grodzki aus Triäthylthioharnstoff dargestellten Verbindung. Den Beweis zu liefern, dass die trisubstituirten Thioharnstoffe ebenso wie die di- und monosubstituirten und der Thioharnstoff selbst sich gleichartig gegen Halogenalkyle verhalten und nicht höher substituirte Thioharnstoffe, sondern Imidocarbaminthiosäureester liefern, stellte ich zunächst den zuerst von Gebhard[25]) beschriebenen Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff dar und liess darauf Jodmethyl einwirken. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand nach kurzer Zeit, nachdem zuerst das Gemisch flüssig geworden war, eine heftige Reaction statt, die die Flüssigkeit zu einem harten Krystallbrei erstarren machte. Diese Masse war selbst in heissem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, aus welcher Lösung sie durch Aether gefällt werden konnte. Eine durch directes Fällen der wässrigen Lösung dieses Salzes durch Silbernitrat ausgeführte Jodbestimmung lieferte aus:

0.1932 g Substanz 0.1194 g Jodsilber.

	Gefunden
J	33.39 pCt.

Für die Addition von einem Molekül Jodmethyl zu einem Molekül Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff = $C_{15}H_{17}N_2SJ$ berechnet sich:

J	33.07 pCt.

Dieses Salz wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, dessen Lösung mit Natriumhydrat versetzt und die Mischung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen

des flüssigen Rückstandes im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gaben:

0.2175 g Substanz 22 ccm Stickstoff bei 23° und 755 mm Bar.

Es lag danach die gewünschte Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2S$ vor.

	Berechnet	Gefunden
N	10.94	11.32 pCt.

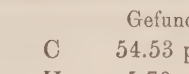
Der Verlauf dieser Reaction ist ein so vollkommen gleichartiger, wie der bei Di- und Monophenylthioharnstoff beobachtete, dass auch hier die Anlagerung der Methylgruppe an das Schwefelatom angenommen werden muss. Freilich lässt sich diese Anlagerung durch Abspaltung von Mercaptan nicht mehr nachweisen, da die Base $C_{15}H_{16}N_2S$ sich fast unzersetzt bei einer 300° noch übersteigenden Temperatur destilliren lässt. Aber die Base $C_{10}H_{14}N_2S$ zeigte dieselbe Eigenschaft *), und für diese war die Möglichkeit der Identität mit einem Tetraalkylthioharnstoff durch ihre Entstehungsweise schon ausgeschlossen. Zudem wurde durch Schwefelkohlenstoff und verdünnte Schwefelsäure das Vorhandensein einer Imidgruppe nachgegewiesen. Wenn sich nun aus der vom Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff abgeleiteten Base etwa ein gleiches Umsetzungsproduct gewinnen liess, wie ein aus dem Methylimidomethylphenylcarbaminthiomethyl gewonnenes, so war damit die Analogie in der Constitution beider bewiesen.

Die Base $C_{15}H_{16}N_2S$ wurde daher mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr eine schwach bräunliche Flüssigkeit enthalten, die nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs schon beim Auflösen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser feine Krystallblättchen ausschied. Die Masse wurde durch Wasserdampf vom entstandenen Senföl befreit und erstarrte dann beim Erkalten zu einem festen Krystallkuchen, der leicht in Alkohol löslich war. Durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung wurden, wie oben, feine Blättchen ausgefällt, welche getrocknet den Schmelzpunkt 88° zeigten.

0.2070 g dieser Substanz gaben 0.1080 g Wasser und 0.4141 g Kohlensäure.

	Gefunden
C	54.53 pCt.
H	5.79 »

Für die Verbindung:

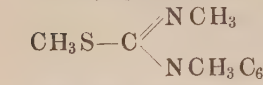


$= C_9H_{11}NS_2$ waren berechnet:

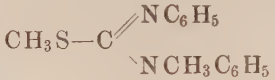
*) s. Seite 24.

C 54.82 pCt.
H 5.58 »

Eine solche Verbindung aber konnte nur aus einem Imidomethylphenylcarbaminthiomethyl entstehen. Wie sie aus



erhalten wurde, konnte sie nur entstehen, wenn das Additionsproduct von Jodmethyl zu Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff zu einer Base von der Constitution:



geführt hatte.

Es dürfte hierdurch der Nachweis genügend geliefert sein, dass auch der Triäthylthioharnstoff (durch Addition von Jodäthyl) nur zu einem Aethylimidodiäthylcarbaminthioäthyl führen konnte. Auch die Eigenschaften der von Grodzki erhaltenen Verbindung zeigen ja, dass ein Harnstoff nicht vorliegt. Harnstoffe geben, nur ein Beispiel anzuführen, mit Silbernitrat Niederschläge, während die Basen es nicht thun, so dass man in den Jodhydraten derselben das Jod quantitativ durch Silbernitrat bestimmen kann.

Imidophenylcarbaminthioäthyl, Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl und Aethylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyl.

In derselben Weise wie mit Jodmethyl wurden aus dem Monophenylthioharnstoff die entsprechenden Jod-Aethyladditionsproducte dargestellt. Die Reaction verläuft mit dem Jodäthyl bedeutend träger, als mit Jodmethyl und man muss einige Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) auf dem Wasserbade erhitzen. Die Ausbeute ist auch hier befriedigend. Die Salze der hier entstehenden Basen sind wesentlich leichter in Wasser löslich, als die Methylverbindungen, ebenso in Alkohol und Aether, so dass sie durch Aether nicht aus der alkoholischen Lösung ausgefällt werden können. Die Gewinnung der Additionsproducte und die Darstellung der Basen weicht von der der Methylverbindungen nicht ab, so dass ich darauf verweisen kann.

Addition von Jodäthyl zu Monophenylthioharnstoff.

Analyse des Jodhydrates der entstandenen Base:

0.3386 g gaben 0.2595 g Jodsilber.

Ber. für $C_9H_{13}N_2SJ$	Gefunden
J 41.23	41.42 pCt.

Schmelzpunkt 103°.

Die Base bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, spaltet aber durch Alkalien, auch deren Carbonate, leicht Mercaptan ab.

Analyse:

0.1793 g gaben 26 ccm Stickstoff bei 29° C. und 760 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	15.55	15.84 pCt.

Die Constitution ist

$$C_2H_5SC<\begin{matrix}NH\\NHC_6H_5\end{matrix},$$

ihr Name daher Imidophenylcarbaminthioäthyl.

Salze:

Das Pikrat kann aus verdünntem Alkohol gut krystallisirt erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Das Platindoppelsalz $2(C_9H_{12}N_2S)H_2PtCl_6$ ist in Wasser wenig löslich, scheidet sich beim Vermischen der in Salzsäure gelösten Base krystallinisch aus.

0.0810 g Substanz gaben 0.0205 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.52	25.30 pCt.

Die Vereinigung von Jodäthyl mit der Base $C_9H_{12}N_2$ geschah, ohne dass eine Reaction sichtbar wurde. Das Jodhydrat konnte durch Aether nicht aus der alkoholischen Lösung gefällt werden. Die Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft; in Benzol gelöst, schied es sich krystallinisch aus.

0.2614 g gaben 0.1806 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2S_1HJ$	Gefunden
J	37.80	37.34 pCt.

Das Pikrat $(C_{11}H_{16}N_2S)C_6H_2(NO_2)_3OH$ schmilzt bei 170°.

0.2512 g gaben 0.1010 g Wasser und 0.4300 g Kohlensäure.

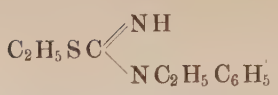
	Berechnet	Gefunden
C	46.44	46.68 pCt.
H	4.37	4.47 »

Das Platindoppelsalz $2(C_{11}H_{16}N_2S)H_2PtCl_6$ schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

0.1026 g enthielten 0.0244 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.79	23.78 pCt.

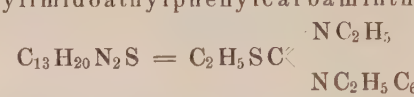
Die Base selbst war nach einer Analyse wohl nicht ganz frei von der vorigen. Ihre Constitution, nach Analogie mit der Methylverbindung, ist



= Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl.

Die Darstellung des

Aethylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyls,



bot dieselben Schwierigkeiten wie die der entsprechenden Verbindung in der Methylreihe. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint eine Einwirkung des Jodäthyls auf die Base $C_{11}H_{16}N_2S$ nicht stattzufinden. Nachdem unter Zusatz von etwas Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt worden war, konnten aus dem Reactionsproduct nur kleine Mengen von Krystallen erhalten werden, welche auch aus Benzol nicht genügend rein krystallisirten. Die aus dem in Wasser löslichen Theil dargestellte Base gab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.2186 g gaben 0.1585 g Wasser und 0.5135 g Kohlensäure.
II. 0.2209 g gaben 26.5 ccm Stickstoff bei 24° C. und 755 mm Bar.

	Gefunden
C	64.07 pCt.
H	8.06 »
N	13.36 »

Danach bestand die erhaltene Verbindung aus der fast unveränderten angewendeten Base.

Nach sorgfältigstem Trocknen der Base wurde sie nochmals mit Jodmethyl etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der Kolbeninhalt hatte sich etwas gebräunt und einen senfölartigen Geruch angenommen. In Wasser löste sich nur etwa die Hälfte des Reactionsproductes. Der Rückstand wurde beim Trocknen nur dickflüssiger; Krystalle konnten daraus nicht gewonnen werden. Die aus dem wasserlöslichen Theil gewonnene, fast geruchlose Base gab analysirt folgende Zahlen:

0.2141 g lieferten 0.1723 g Wasser und 0.5188 g Kohlensäure.
0.2626 g lieferten 27.75 ccm Stickstoff bei 23° C. und 761 mm Bar.

Ber. für $C_{13}H_{20}N_2S$		Gefunden
C	66.10	66.04 pCt.
H	8.47	8.94 »
N	11.87	11.92 »

Die Base liess sich fast unzersetzt bei 273° destilliren.

Das Pikrat schmilzt bei ca. 96°.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{20}N_2S)_2 - H_2PtCl_6$, bei 135° schmelzend, zersetzte sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur.

Analyse:

0.1420 g enthielten 0.0314 g Platin.

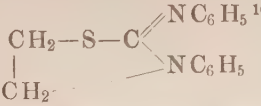
	Berechnet	Gefunden
Pt	22.28	22.11 pCt.

Nach diesen, sowohl bei den Methyl-, als bei den Aethylbasen gemachten Beobachtungen wird, wenn in ihnen sowohl Amidwasserstoff als Imidwasserstoff vorhanden ist, zuerst und leicht ersterer durch Alkyle ersetzt. Zuletzt und schwieriger erfolgt die Substitution des Imidwasserstoffs.

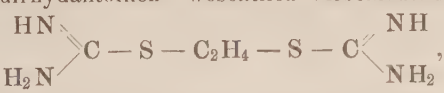
Als Bestätigung dürfte wohl angesehen werden, dass Bernthsen aus der Verbindung $C_2H_5SC\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$ das Phenylimido-äthylphenylcarbaminthioäthyl ohne Schwierigkeit in alkoholischer Lösung erhielt.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Monophenylthioharnstoff.

Moleculare Mengen Diphenylthioharnstoff und Aethylenbromid vereinigen sich, mit einander erwärmt, unter Bromwasserstoffabspaltung zu dem Bromhydrat einer Base von der Constitution



Es durfte erwartet werden, dass andere Thioharnstoffe Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung liefern würden; doch nur disubstituirte Thioharnstoffe entsprachen dieser Erwartung. — Der nichtsubstituirte Thioharnstoff lieferte mit Aethylenbromid ein von jenen »Hydrosulfhydantoïnen« wesentlich verschiedenes Product[11]):



indem die Reaction zwischen beiden in gleichem Sinne verlief, wie die zwischen Thioharnstoffen und Alkylhaloïden.

Das Verhalten der monosubstituirten Thioharnstoffe ergiebt sich aus folgenden Versuchen.

Wurden Monophenylthioharnstoff und Aethylenbromid, je ein Molekül, am Rückflusskühler erwärmt, so liess die bald eintretende

Reaction einen grossen Theil des Aethylenbromids unangegriffen; eine Bromwasserstoffentwickelung fand auch bei wesentlicher Erhöhung der Temperatur nicht statt. Das Product war ein nur wenig gebräuntes Salz, aus dessen wässriger Lösung durch Natriumcarbonat die Base in weissen Flocken ausgefällt wurde. Die Analyse ergab, dass eine Vereinigung nicht gleicher Moleküle, sondern von je zwei Molekülen des Harnstoffs mit einem Molekül Aethylenbromid stattgefunden hatte.

0.3192 g Substanz lieferten 0.1645 g Wasser und 0.6726 g Kohlensäure.

	Gefunden
C	57.46 pCt.
H	5.73 »

Dieselbe Base wurde erhalten, wenn der in letzterem Verhältniss hergestellten Mischung der Componenten etwas Alkohol zugesetzt wurde. Selbst aus der im Sieden erhaltenen Lösung scheidet sich das Bromhydrat der neuen Base theilweise aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ergab die Analyse der Base folgende Werthe:

I. 0.2694 g Substanz gaben 0.1329 g Wasser und 0.5672 g Kohlensäure.
II. 0.2627 g Substanz gaben 37.5 ccm Stickstoff bei 11.5° C. und 761 mm Bar.
III. 0.2908 g Substanz gaben 0.4062 g Baryumsulfat.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{16}H_{18}N_4S_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	58.18	57.42	—	—	pCt.
H	5.46	5.48	—	—	»
N	16.97	—	17.08	—	»
S	19.39	—	—	19.18	»

Die Base ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 139°. Schon bei dieser, schneller bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Abspaltung von Aethylenmercaptan. Hieraus ergiebt sich, dass auch sie als ein Imidocarbaminsäureester zu betrachten ist und nicht etwa als ein diphenylirter Aethylendithioharnstoff. Unentschieden blieb noch, welche der beiden Amidgruppen des Phenylthioharnstoffs die Imidgruppe des Esters gebildet hatte. Mehrere zur Beantwortung dieser Frage angestellte Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

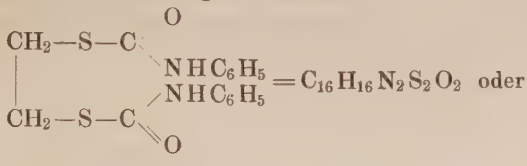
Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 150—160° lieferte (neben reichlich Mercaptan, Rhodanwasserstoff und Anilin) als Hauptproduct nur ein braunes, sehr weiches Harz, aus welchem ein analysenfähiger Kör per nicht gewonnen wurde.

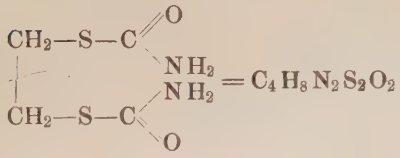
Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wurden in zwei Versuchen zwar kleine Mengen fester Körper von den Eigenschaften der Thiocarbaminsäureester gebildet, doch erwiesen sie sich untereinander verschieden.

I. 0.1908 g gaben 0.0816 g Wasser und 0.3508 g Kohlensäure.
II. 0.1568 g gaben 0.0774 g Wasser und 0.2642 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	II.
C	50.13	45.95 pCt.
H	4.75	5.49 »

Die erwarteten Verbindungen, entweder

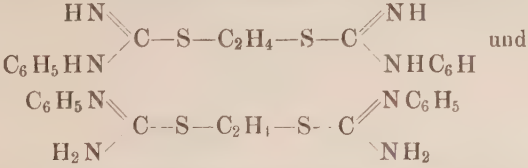
a)  $= C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$ oder

b)  $= C_4H_8N_2S_2O_2$

enthalten:

	a)	b)
C	57.83	26.67 pCt.
H	4.82	4.44 »

Die gefundenen Zahlen führen zu der Vermuthung, dass entweder die Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylthioharnstoff einen einheitlichen Körper nicht liefert, vielmehr ein Gemenge von

 und

in wechselndem Verhältniss entsteht, oder dass bei hoher Temperatur Umlagerung innerhalb des Moleküls eintritt.

Leider musste ich die experimentelle Untersuchung dieses Gegenstandes abbrechen.

Erwägt man, dass die Addition von Jodmethyl zu Phenylthioharnstoff in der Weise erfolgt, dass die Phenylgruppe in der Amidstellung verbleibt, so dürfte die Annahme berechtigt sein, dass bei der ganz ebenso verlaufenden Addition des Aethylenbromids dieses ebenfalls geschieht. Die erhaltene Base wäre daher als

Imidophenylcarbaminthiosäureäthylenester*)
zu bezeichnen.

Salze dieser Base (Schmp. 139°).

Das Bromid, feine Nadeln, leicht in Wasser löslich, schmilzt bei 214°.

Das Chlorid, dem Bromid ganz ähnlich, schmilzt bei 218°.

Analyse:

. 0.3858 g Substanz gaben 0.2831 Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{20}S_2N_4Cl_2$		Gefunden
Cl	17.62	17.96 pCt.

Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{20}N_4S_2PtCl_6$, von hellrothbrauner Farbe, wenig löslich in kaltem Wasser, schmilzt bei etwa 150°, sich unter Aufschäumen zersetzend. Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

0.1248 g enthielten 0.0331 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.55	26.52 pCt.

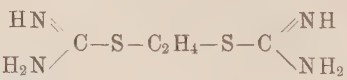
Das Pikrat, $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2 . C_6H_2OH(NO_2)_3$, bildet sich als krystallinische Fällung beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten; es schmilzt bei 196°.

Analyse:

0.2264 g gaben 0.0707 g Wasser und 0.3522 g Kohlensäure.

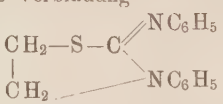
---

*) Diese Benennung schliesst sich an die von Andreasch gewählte an, welcher



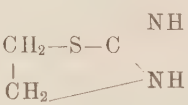
als Imidocarbaminthiosäureäthylenester bezeichnete.

Zu bemerken ist, dass W. Will den Namen Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylenester für die Verbindung



verwendet, welche er auch Diphenylhydrosulfhydantoïn nennt.

Andreasch gebraucht nur diese Benennung für die letzte Formel und dementsprechend für



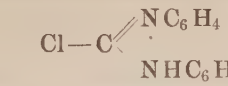
nur Hydrosulfhydantoïn.

Gabriel wiederum nennt Letzteres Aethylenpseudothioharnstoff oder nach der Nomenclatur von Hantzsch μ-Imidothiazolidin (Ber. d. Chem. Ges. XXII. 1142).

	Berechnet	Gefunden
C	42.64	42.43 pCt.
H	3.05	3.47 »

Einwirkung von Brom auf Imidophenylcarbaminthiomethyl.

Unter den Additionsproducten der Halogenalkyle zu Thioharnstoffen ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, bisher nur der Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylester auf sein Verhalten gegen Halogene geprüft worden. Rathke[21]) fand, dass dieser Ester gespalten, die Mercaptangruppe zu Sulfonsäure oxydirt und ausserdem ein Körper gebildet wurde, welchem er die Constitution



zuschrieb. Diese auffallend erscheinende Reaction veranlasste mich, einen zweiten jener Ester der Einwirkung eines Halogens zu unterwerfen.

Wurde die Lösung des oben beschriebenen Imidophenylcarbaminthiosäuremethylesters in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Bromwasser versetzt, so entstand sofort ein flockiger, weisser Niederschlag; es wurde daher mit dem Zusatz von Bromwasser so lange fortgefahren, als noch eine Ausscheidung erfolgte und bis die Färbung des Broms längere Zeit bestehen blieb. Dazu waren auf ein Molekül der Base etwa zwölf Atome Brom nothwendig. Nach dem Abfiltriren des schwach röthlich gefärbten Niederschlages wurde die stark saure Flüssigkeit durch Kalilauge neutralisirt und dann zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand zog heisser 96 procentiger Alkohol eine Substanz aus, die sich beim Erkalten als lange, sehr dünne, farblose Fasern wieder ausschied. Durch die Analyse wurde sie als das Kaliumsalz der Methylsulfonsäure erkannt.

0.4521 g gaben 0.2950 g Kaliumsulfat.

	Ber. für CH_3KSO_3	Gefunden
K	29.10	29.24 pCt.

Demnach war auch hier die Mercaptangruppe abgespalten und zu Sulfonsäure oxydirt worden.

Der erhaltene Niederschlag erwies sich als ein Gemenge verschiedener Körper, indem er Fraktionen von verschiedener Löslichkeit in Alkohol und verschiedenen Schmelzpunkten lieferte.

Zur Erzielung eines einheitlicheren Productes wurde in die im Sieden erhaltene, wenig verdünnte Lösung der Base Brom in Dampfform eingeleitet, bis es nicht mehr absorbirt wurde. An der Mündung des Kölbchens, aus welchem der Dampf der siedenden Lösung ausströmte,

hatten sich bei dieser Operation lange dünne Nadeln angesetzt. Das Reactionsproduct, eine braune, weiche Masse, wurde daher zunächst durch Destillation im Wasserdampfstrom von dem flüchtigen Theil befreit. Dieser setzte sich bereits im Kühlrohr als feine lange Nadeln fast vollständig ab. Getrocknet zeigten diese den Schmelzpunkt 121° (a). Der Rückstand im Kölbchen wurde zunächst mit Aether extrahirt; der hierin lösliche Theil schmolz nach längerem Trocknen bei 100° zwischen 125 und 150° (b). Das in Aether nicht Lösliche wurde von starkem Alkohol beim Erwärmen gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Theil aus, der über 270° schmolz, vorher nur wenig erweichend (c).

Auf Zusatz etwa einer gleichen Menge Wasser zu dem Filtrat schied sich ein Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei etwa 200° lag (d). Schliesslich erfolgte durch weiteren Zusatz von Wasser Ausscheidung eines zwischen 180—190° schmelzenden Körpers (e). Sämmtliche Theile erwiesen sich schwefelfrei und stark bromhaltig. Durch Silbernitrat konnte das Brom erst nach Zerstörung der Verbindung mittelst Salpetersäure nachgewiesen werden. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Theil a.

I. 0.3658 g gaben 0.0465 g Wasser und 0.2868 g Kohlensäure.
II. 0.3687 g gaben 0.0452 g Wasser und 0.2919 g Kohlensäure.
III. 0.3322 g lieferten 13.5 ccm Stickstoff bei 13° C. und 751 mm Druck.
IV. 0.3115 g lieferten 12.25 ccm Stickstoff bei 13° C. und 757 mm Druck.
V. 0.3749 g gaben 0.6366 g AgBr.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	21.38	21.86	—	—	—	pCt.
H	1.41	1.36	—	—	—	»
N	—	—	4.75	4.62	—	»
Br	—	—	—	—	72.29	»

Theil b.

0.2477 g gaben 0.0382 g Wasser und 0.2336 g Kohlensäure.

	Gefunden
C	25.56 pCt.
H	1.71 »

Theil c.

I. 0.3195 g gaben 0.0428 g Wasser und 0.2662 g Kohlensäure.
II. 0.3148 g gaben 21.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 752.5 mm Druck.
III. 0.2740 g gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 18° C. und 752 mm Druck.
IV. 0.3551 g gaben 0.5318 g AgBr.
V. 0.2269 g gaben 0.3400 g AgBr.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	22.72	—	—	—	—	pCt.
H	1.49	—	—	—	—	»
N	—	7.73	7.72	—	—	»
Br	—	—	—	63.73	63.78	»

Theil d.

I. 0.3399 g gaben 0.0660 g Wasser und 0.3547 g Kohlensäure.
II. 0.5223 g gaben 42.5 ccm bei 11.5° und 762 mm Druck.
III. 0.3644 g gaben 0.4634 g AgBr.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C	28.75	—	—	pCt.
H	2.16	—	—	»
N	—	9.75	—	»
Br	—	—	54.39	»

Theil e.

0.2385 g gaben 17.5 ccm Stickstoff bei 13° C. und 756 mm Druck.

	Gefunden
N	8.62 pCt.

Aus den für den Theil a) gefundenen Zahlen berechnet sich dessen Formel zu

$$C_6 H_2 Br_3 N H_2,$$

welche verlangt:

		Gefunden im Mittel
C	21.82	21.62 pCt.
H	1.21	1.37 »
N	4.24	4.68 »
Br	72.73	72.29 »

Durch den Schmelzpunkt 121° giebt er sich als α-Tribromanilin (NH_2 in 1 Br. in 2. 4. 6) zu erkennen.

Bei den Theilen c) und d) konnte der an 100 pCt. fehlende Rest nur Sauerstoff sein. Unter dieser Annahme berechnet sich für c) die Formel $C_7 H_5 N_2 Br_3 O = O C{<}^{N H_2}_{N H C_6 H_2 Br_3}$. Diese verlangt:

		Gefunden im Mittel
C	22.52	22.72 pCt.
H	1.34	1.49 »
N	7.51	7.73 »
Br	64.34	63.75 «
O	4.29	(4.31) «

Theil d) erwies sich als $C_7 H_6 N_2 Br_2 O = O C{<}^{N H_2}_{N H C_6 H_3 Br_2}$.

	Berechnet	Gefunden
C	28.57	28.75 pCt.
H	2.04	2.16 »
N	9.52	9.75 »
Br	54.42	54.39 »
O	5.45	— »

Die beiden Theile b und e erweisen sich durch die Analyse als Gemengé von c und d.

Diese Resultate zeigen, dass es auf dem angegebenen Wege gelingt, die im Verlauf der Reaction sich nacheinander bildenden Producte zu isoliren. Es erklärt sich die Einwirkung des Broms in folgender Weise:

Unter Mitwirkung von Wasser wird der Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester in Mercaptan und Phenylharnstoff zerlegt; ersteres wird zu Methylsulfonsäure oxydirt und gleichzeitig werden zwei Wasserstoffatome in der Phenylgruppe des Harnstoffs durch Brom ersetzt. Bei längerer Einwirkung des Broms wird dann noch ein drittes Wasserstoffatom substituirt und schliesslich wird, besonders bei Siedetemperatur, der Tribrommonophenylharnstoff zersetzt unter Abspaltung von Tribromanilin.

Die Constitution der beiden bromirten Harnstoffe ergiebt sich aus der des abgespaltenen Tribromanilins.

$NH_2CONHC_6H_3Br_2$ hat seine beiden Bromatome in 2. und 4. (NH— in 1), $NH_2CONHC_6H_2Br_3$ seine drei in 2, 4, 6.

Diese bromirten Monophenylharnstoffe mussten sich, wie aus ihrer Entstehungsweise vermuthet werden konnte, auch aus dem Phenylharnstoff erhalten lassen. Durch den Versuch wurde dies bestätigt und zwar erhält man, wenn man zu der in lebhaftem Sieden erhaltenen Lösung dieses Harnstoffs nach und nach etwa vier Atome Brom (als Bromwasser) hinzufügt, fast vollkommen reinen Dibromphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 201°. Durch längere Einwirkung von Brom auf diesen, auch in der Kälte, entsteht der Tribromphenylharnstoff, dessen Schmelzpunkt über 270° liegt. Beide sind bei höherer Temperatur flüchtig und destilliren fast unzersetzt.

Aus dem Imidophenylcarbaminthiomethyl wird ebenfalls reiner Dibromphenylharnstoff gewonnen, wenn der siedenden Lösung nur wenig Bromwasser zugesetzt wird. Die kalte Lösung der Base lieferte dagegen hauptsächlich Tribromphenylharnstoff, wie die Analyse eines so gewonnenen Präparates ergab.

0.1707 g gaben 0.0208 H_2O und 0.1467 CO_2.

Ber. für $C_7H_5N_2Br_3O$		Gefunden
C	22.52	23.44 pCt.
H	1.34	1.35 »

Ein Zwischenproduct war in keinem der beschriebenen Versuche entstanden; bereits nach Zusatz geringer Mengen Brom erwies sich der entstandene Niederschlag als ein bromirter Phenylharnstoff.

Diesen Resultaten entsprechend dürfte zu erwarten sein, dass auch die übrigen Imidocarbaminthiosäureester bei der Oxydation durch Halogene neben Sulfonsäuren substituirte Harnstoffe liefern werden.

Nachweis von Methylmercaptan.

Zum Nachweis von Methylmercaptan hatte ich dieses Gas*) in, mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd versetzten Alkohol geleitet und so ein Gemenge von Quecksilbermethylmercaptid mit Quecksilberoxyd erhalten. Das Mercaptid durch Auflösen in heissem Alkohol von dem Oxyde zu trennen, war schwierig; es lösen sich nur sehr geringe Mengen selbst in siedendem absoluten Alkohol. Obermeyer[24]), der das Quecksilbermethylmercaptid zuerst rein darstellte, bemerkt, dass auch die andern gebräuchlichen Lösungsmittel sich ebenso verhalten.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Mercaptid zersetzt, indem die Hälfte des Mercaptans frei wird und unlösliches CH_3SHgCl entsteht, und hätte auf diesem Wege das Mercaptan bestimmt werden können. — Ein besseres Ergebniss erwartete ich von der Einwirkung der schwächeren Essigsäure, die das Oxyd lösen konnte, während das Mercaptid unverändert blieb. Das Gemisch ging indessen beim Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure leicht und vollständig in Lösung. Ein Freiwerden von Mercaptan fand dabei nicht statt.

Die Vermuthung, dass sich eine Doppelverbindung von Quecksilbermethylmercaptid und Quecksilberacetat gebildet hatte, wurde durch folgenden Versuch als richtig erwiesen:

Nach dem von Clason[26]) angegebenen, brauchbaren Verfahren stellte ich zunächst reines Quecksilbermethylmercaptid dar. Von diesem wurden 2.94 g (1 Mol.) mit 2.16 g Quecksilberoxyd (1 Mol.) gemischt und mit verdünnter Essigsäure übergossen. Das Oxyd und ein Theil des Mercaptides löste sich; der Rest des letztern blieb auch beim Erwärmen der Mischung unverändert. Als darauf nochmals 2.16 g Oxyd hinzugefügt wurden, löste sich mit diesem das noch vorhandene Mercaptid. Die entstandene Lösung konnte durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und konnten ebenso die sich ausscheidenden, farblosen, durchsichtigen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Dagegen fand Zersetzung statt, wenn die alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt wird. Desgleichen werden die trocknen Krystalle schon bei 100° zersetzt.

*) Das flüssige Methylmercaptan siedet bereits bei + 20°.

Die Analyse bestätigte, dass eine Vereinigung von 1 Molekül Quecksilbermercaptid mit 2 Molekülen Quecksilberacetat stattgefunden hatte.

I. 0.3114 g gaben 0.2336 HgCl.
II. 0.2437 g gaben 0.1816 HgS.

	Ber. für $C_{10}H_{18}Hg_3S_2O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.
Hg	64.52	63.87	64.24 pCt.

Zum Nachweis der vorhandenen Menge Mercaptan in dem oben genannten Gemisch war dieses Ergebniss noch nicht brauchbar und untersuchte ich daher die Einwirkung von Reagentien auf die Doppelverbindung. Salzsäure bewirkte Ausscheidung eines weissen, feinen Niederschlages; ebenso Quecksilberchlorid. Die Analyse des durch letzteres erhaltenen Körpers zeigte, dass dieselbe Verbindung entstanden war, wie man sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Quecksilberchlorid auf Quecksilbermethylmercaptid, oder von Quecksilberchlorid auf Mercaptan erhält, nämlich CH_3SHgCl.

0.2370 g gaben 0.1962.

	Berechnet	Gefunden
Hg	70.92	71.36 pCt.

Diese Umsetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\,COO\\CH_3\,COO\end{matrix}>Hg\right)\left(\begin{matrix}CH_3\,S\\CH_3\,S\end{matrix}>Hg\right)+HgCl_2=$$
$$=2\left(\begin{matrix}CH_3\,COO\\CH_3\,COO\end{matrix}>Hg\right)+2\,CH_3SHgCl.$$

Nunmehr konnte die Menge des gewonnenen Mercaptans ermittelt werden, indem die durch Essigsäure erzielte Lösung, welche neben der neuen Verbindung noch überschüssiges Quecksilberacetat enthielt, mit Quecksilberchlorid versetzt wurde. Sämmtliches Mercaptan fand sich dann als CH_3SHgCl vor.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind zusammengefasst folgende:

1) Die monosubstituirten Thioharnstoffe verhalten sich Jodalkylen gegenüber den disubstituirten analog. So bildet Monophenylthioharnstoff mit Jodmethyl Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester.

$$CH_3SC\begin{matrix}\diagup NH\\\diagdown NHC_6H_5\end{matrix}\qquad(HJ.)$$

2) In den entstehenden Estern sind die beiden noch vorhandenen freien Wasserstoffatome nacheinander direkt durch Alkyle ersetzbar.

Aus vorigem entsteht $CH_3 S C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N H \\ \diagdown N C H_3 C_6 H_5 \end{matrix}$

und daraus

3) $CH_3 S C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N CH_3 \\ \diagdown N CH_3 C_6 H_5 \end{matrix}$

Dargestellt wurden auch die entsprechenden drei Aethylverbindungen.

4) Trisubstituirte Thioharnstoffe liefern mit Jodalkylen nicht symmetrische Tetraalkylthioharnstoffe, sondern ebenfalls Imidocarbaminthiosäureester. Z. B. entsteht aus

$$S = C \begin{matrix} \diagup N H C_6 H_5 \\ \diagdown N CH_3 C_6 H_5 \end{matrix} : CH_3 S C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N C_6 H_5 \\ \diagdown N CH_3 C_6 H_5 \end{matrix}$$

5) In ihrem Verhalten gegen Aethylenbromid sind die monoalkylirten Thioharnstoffe nicht den dialkylirten gleich, sondern dem nichtalkylirten Thioharnstoff. Ebenfalls entstehen Ester obiger Art; möglicherweise ein Gemenge von zwei Isomeren.

Dargestellt wurde

$$\begin{matrix} H N \diagdown \\ C_6 H_5 H N \diagup \end{matrix} C - S - C_2 H_4 - S - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N H \\ \diagdown N H C_6 H_5 \end{matrix}$$

6. Halogene zerlegen die obigen Ester, oxydiren die Mercaptangruppe zu Sulfonsäure und verwandeln den Rest in Dihalogenharnstoff, welcher weiter in Trihalogenharnstoff übergeht. Letzterer liefert, sich zersetzend, α-Trihalogenanilin. So wurden [aus 1)] gewonnen $CO < \begin{matrix} N H H \\ N H C_6 H_3 Br_2 \end{matrix}$, $CO < \begin{matrix} N H H \\ N H C_6 H_2 Br_3 \end{matrix}$

$N H_2 C_6 H_2 Br_3$ und $CH_3 SO_3 H$.

7) Dieselben bromirten Harnstoffe werden auch direkt aus Monoalkylharnstoff gewonnen.

8) Schwerlösliches Quecksilbermethylmercaptid liefert mit Quecksilberacetat eine leichtlösliche Verbindung von $2 \begin{pmatrix} CH_3 COO \\ CH_3 COO \end{pmatrix} > Hg \Big)$ $+ \begin{matrix} CH_3 S \\ CH_3 S \end{matrix} > Hg$, welche durch $HgCl_2$ zerlegt wird in lösliches Quecksilberacetat und sich ausscheidendes $CH_3 S Hg Cl$.

Diese Umsetzungen können zum Nachweis von Methylmercaptan dienen.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit ist in der Zeit von der Mitte des Sommer-Semesters 1888 bis zum Ende des Sommer-Semesters 1889 im I. chemischen Laboratorium der Königlichen Friedrich-

Wilhelms Universität zu Berlin auf Anregung des Hrn. Privat-Docenten Dr. W. Will ausgeführt worden.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit erwiesene freundliche Theilnahme und für die Anregung auch öffentlich meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch den Leitern des I. chemischen Universitätslaboratoriums, Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. A. W. v. Hofmann und Hrn. Prof. Dr. F. Tiemann fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet.

Litteraturangaben.

1. Weltzin, Annal. d. Chem. u. Pharm. **94**, 107.
2. Zinin, Petersburg. Acad. Bull. **2**, 281.
   Annal. d. Ch. u. Ph. **92**, 403.
3. Claus, Berichte der Deutsch. Chem. G. **7**, 236. **8**, 41.
4. Bernthsen u. Klinger, Ber. **11**, 492. **12**, 574.
   W. Will, Berichte **14**, 1485. **15**, 338.
   Rathke, » **14**, 1774.
   Bielschowsky, » **15**, 1309.
   Reimarus, » **19**, 1348.
   Evers, » **20**, 962.
   Förster, » **21**, 1857.
5. Bernthsen, Verhdl. d. nat. med. Ver. zu Heidelbg.
   N. F. III. Bd. I Heft 1. Annal. **211**, 85.
6. Rathke, Berichte **14**, 1774.
7. Bernthsen u. Friese, Berichte **15**, 567.
8. Grodzki, Berichte **14**, 2757.
9. Bernthsen, » **15**, 1530.
10. W. Will, » **14**, 1490.
11. Andreasch, Wiener Sitzgsber. d. Ak. 1883, 452.
12. Gabriel, Berichte **22**, 1142.
13. De Vry, Annal. Ch. Ph. **61**, 249.
14. Würtz, Comptes rendus **24**, 436.
15. Franchimont, Recueil d. t. ch. d. P. B. III, 220.
16. Claus, Ann. Ch. Ph. **179**, 139.
17. Otto, Ber. d. D. Ch. G. **2**, 410.
18. v. Hofmann, Berichte **2**, 457.
19. Rudnew, ЖК **10**, 191.
20. Hector, Berichte **22**, 1176.
21. Rathke, » **14**, 1779.
22. Clermont, » **9**, 446.
23. W. Will, » **15**, 343.
24. Obermeyer, » **20**, 2918.
25. Gebhard, » **17**, 2089.
26. Klason, » **20**, 3410.
27. Debus, Ann. **72**, 18.

Vita.

Natus sum Augustus Bertram Gedanensis a. d. VIII Id. Sext. a. h. s. LVIII patre Augusto matre Iohanna e gente Behrendt, quos deus benignus adhuc mihi servavit. Fidem profiteor reformatam. Primordiis literarum domi imbutus annum octavum agens classem septimam gymnasii realis, quod a Petro et Paulo sanctis nomen cepit, adii. Deinde, ineunte anno LXXX testimonium maturitatis adeptus, per quinque annos scientiae et arti pharmaceuticae incubui. Tum universitatis Berolinensis civibus adscriptus sum, ut approbationem pharmaceuticam nanctus studia chemica, botanica, physica, philosophica pergerem. Scholis interfui virorum illustrissimorum Biedermann, Christiani, Dilthey, Eichler, Garcke, Gabriel, A.G. de Hofmann, Lasson, Pinner, Rammelsberg, Tiemann, Tschirch, Will, Wittmack. Experimenta feci per sex semestria in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Herter, A. G. de Hofmann, Landolt. Omnibus his viris optime de me meritis gratias quam maximas habeo, semperque habebo.

Thesen.

1) Das Benzochinon ist als wahres Benzolderivat und nicht als Diketodihydrobenzol aufzufassen.

2) Die Pyridin- und die Chinolinderivate haben eine dem Benzol, bezüglich dem Naphtalin analoge Constitution.

3) Ernährung und Saftverkehr in der Pflanze lassen sich vergleichen mit den Ernährungsvorgängen und dem Blutlauf im thierischen Organismus.